

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift
DE 44 45 569 A 1

②① Aktenzeichen: P 44 45 569.0
②② Anmeldetag: 20. 12. 94
②③ Offenlegungstag: 22. 6. 95

⑤⑦ Int. Cl.⁸:
C 08 F 222/08
C 04 B 24/26
C 04 B 40/00
C 04 B 24/42
// (C08F 222/08,
222:10)C08F 230:08,
C04B 103:32

DE 44 45 569 A 1

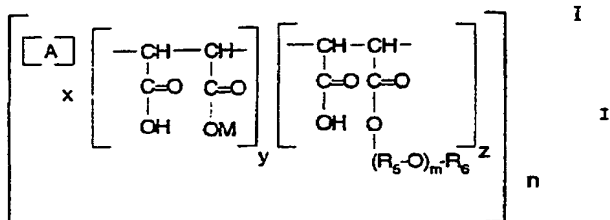
③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
21.12.93 GB 9326005 21.12.93 GB 9326046

⑦① Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 79539 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:
Leikauf, Bernhard, Linn, CH

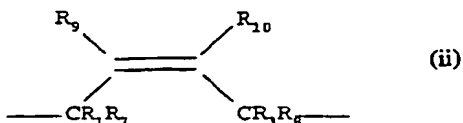
⑤④ Additionspolymer

⑤⑦ Ein ungeordnetes Copolymer, das der Formel I entspricht, als freie Säure oder in Salzform mit den folgenden Typen und der folgenden Anzahl von Monomereinheiten;



worin A für eine der Gruppen (i) oder (ii) steht
- CR₁R₂ - CR₃R₄ - (i)

worin R₁ und R₃, unabhängig voneinander, substituiertes Benzol, C₁₋₈ Alkyl, C₂₋₈ Alkenyl, C₂₋₈ Alkylcarbonyl, C₁₋₈ Alkoxy, Carboxyl oder Wasserstoff bedeuten, oder R₁ und R₃ zusammen mit R₂ und/oder R₄ einen Ring bilden können; und R₂ und R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄ Alkyl bedeuten;



worin R₁ und R₃ die für (i) angegebene Bedeutung besitzen

und R₇, R₈, R₉ und R₁₀, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁₋₈ Alkyl bedeuten oder R₁ und R₃ zusammen mit R₇ und/oder R₈, R₉ und R₁₀ eine durchgehende C₂₋₈ Kohlenwasserstoffkette bilden und die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, miteinander verbinden, wobei die Kohlenwasserstoffkette gegebenenfalls zumindest ein Heteroatom enthält und der Ring gegebenenfalls zumindest eine anionische Gruppe, vorzugsweise eine Sulfogruppe enthält; M Wasserstoff oder der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans, mit der Maßgabe, daß falls A (ii) bedeutet und M der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols ist, M eine andere Bedeutung als die der Gruppe -(R₅O)_mR₆ besitzen muß; R₅ einen C₂₋₈ Alkylrest bedeutet; R₆ C₁₋₂₀ Alkyl, C₆₋₈ Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet; n, x und z Zahlen von 1 bis 100 sind; y für 0 bis ...

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 025/826

9/31

BEST AVAILABLE COPY

DE 44 45 569 A 1

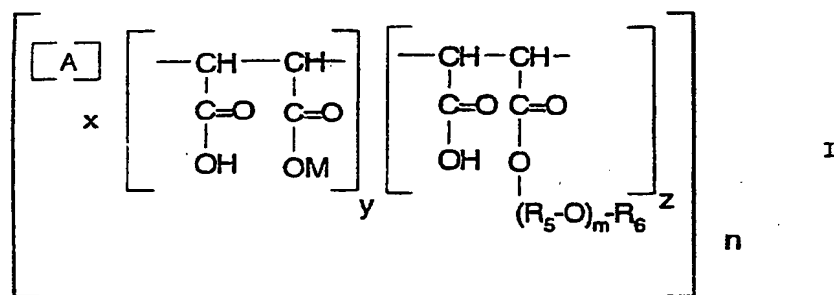
roxypivalat vermischt und die Mischung wird während 5 Stunden bei 80° gehalten. 200 Teile Polyglykol (Molekulargewicht 500) werden danach hinzugefügt und die Mischung wird anschließend auf 130° erhitzt. Nach 4 Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Wasser und Natriumhydroxid werden hinzugefügt, um den pH Wert auf 7 einzustellen.

Beispiel 9

50 Teile 1,3-Cyclooctadien und 50 Teile Maleinsäureanhydrid werden mit 25 Teilen AIBN in Essigsäureanhydrid gelöst und während 24 Stunden auf 50° erhitzt. 300 Teile Polyglykol werden der Mischung anschließend hinzugefügt und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Die Mischung wird während 2 Stunden auf 130° erhitzt und danach mit Wasser auf eine 20 Gew.-%ige Lösung verdünnt und der pH Wert mit 75 Teilen Natriumhydroxid auf ungefähr 7 eingestellt.

Patentansprüche

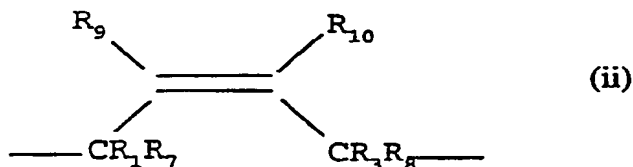
1. Ein ungeordnetes Copolymer, das der Formel I entspricht, als freie Säure oder in Salzform mit den folgenden Typen und der folgenden Anzahl von Monomereinheiten;



worin A für eine der Gruppen (i) oder (ii) steht



worin R₁ und R₃, unabhängig voneinander, substituiertes Benzol, C₁-₈ Alkyl, C₂-₈ Alkenyl, C₂-₈ Alkylcarbonyl, C₁-₈ Alkoxy, Carboxyl oder Wasserstoff bedeuten oder R₁ und R₃ zusammen mit R₂ und/oder R₄ einen Ring bilden können; und R₂ und R₄ Wasserstoff oder C₁-₄ Alkyl bedeuten; und



worin R₁ und R₃ die für (i) angegebene Bedeutung besitzen und R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-₆ Alkyl bedeuten oder R₁ und R₃ zusammen mit R₇ und/oder R₈, R₉ und R₁₀ eine durchgehende C₂-₈-Kohlenwasserstoffkette bilden und die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, miteinander verbinden, wobei die Kohlenwasserstoffkette gegebenenfalls zumindest ein Heteroatom enthält und der Ring gegebenenfalls zumindest eine anionische Gruppe, vorzugsweise eine Sulfogruppe enthält;

M Wasserstoff oder der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans, mit der Maßgabe, daß falls A (ii) bedeutet und M der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols ist, M eine andere Bedeutung als die der Gruppe $-(\text{R}_5\text{O})_m\text{R}_6$ besitzen muß;

R₅ einen C₂-₈ Alkylrest bedeutet;

R₆ C₁-₂₀ Alkyl, C₆-₉ Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet;

n, x und z Zahlen von 1 bis 100 sind;

y für 0 bis 100 steht;

m 2 bis 100 bedeutet; und

das Verhältnis von x zu (y + z) von 1 : 10 bis 10 : 1 und das Verhältnis von yz von 5 : 1 bis 1 : 100 beträgt.

2. Ein Copolymer gemäß Anspruch 1, worin

A eine Gruppe (i) ist,

R₅, R₆, y und z die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen;

R₃ und R₂ Wasserstoff sind;

R_1 und R_4 Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl bedeuten;

M ein Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols, welcher von der $-(R_5O)_mR_6$ Gruppe verschieden ist, oder eines Polysiloxans ist;

n und x 1–100 sind;

und das Verhältnis von x zu (y + z) von 1 : 3–3 : 1; besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

3. Ein Copolymer gemäß Anspruch 1, worin

A für (ii) steht,

R_7, R_8, R_9 und R_{10} die im Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen,

R_1 und R_3 Wasserstoff, C_{1-8} Alkyl oder C_{1-8} Alkoxy bedeuten,

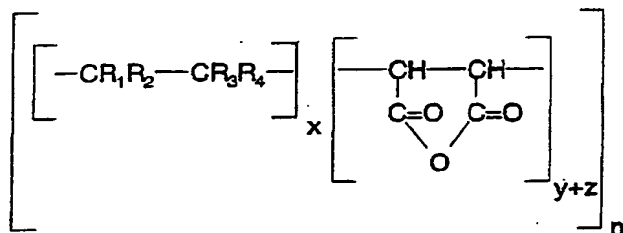
und das Verhältnis von x zu (y + z) von 1 : 3–3 : 1 beträgt.

4. Zusatzmittel für eine Zementkomposition enthaltend ein Copolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

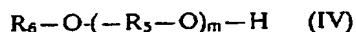
5. Zementkomposition enthaltend ein Copolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

6. Verfahren zur Verflüssigung einer Zementkomposition durch das Hinzufügen eines Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

7. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeres der Formel I gemäß Anspruch 1, worin A eine Gruppe (i) ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein ungeordnetes Copolymer der Zusammensetzung



mit einer Verbindung der Formel IV



und, falls M eine andere Bedeutung als Wasserstoff besitzt, auch mit Verbindungen der Formel II oder III in geeigneten Anteilen umgesetzt wird, und daß das gebildete Copolymer gegebenenfalls mit einer Alkali- oder Erdkalibase, mit Eisen- oder Aluminiumsalzen oder mit Ammoniak, einer (Alkanol)amino- oder einer (Alkyl)aminoverbindung weiter umgesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeres der Formel I gemäß Anspruch 1, worin A die Gruppe (ii) bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dien als Komponente des Monomergemisches eingesetzt wird und sonst nach dem Verfahren des Anspruchs 7 vorgegangen wird.